

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **59-160536**(43)Date of publication of application : **11.09.1984**

(51)Int.Cl.

B01J 23/56
B01J 37/02(21)Application number : **58-034380**(71)Applicant : **HITACHI LTD**(22)Date of filing : **04.03.1983**(72)Inventor : **UNO SHIGEO**
KATO AKIRA
KAMO YUICHI
YAMASHITA HISAO
KAWAGOE HIROSHI
MATSUDA SHINPEI**(54) COMBUSTION-CATALYST AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To increase the activity of a catalyst and to reduce the consuming amount of expensive precious metals by depositing ≥ 1 kind of rare-earth metallic oxide and colloidal, precious metallic corpuscles on an inorg. carrier, and constituting a combustion catalyst.

CONSTITUTION: A catalyst with precious metals deposited thereon for producing high-temp. gas at a plant utilizing said gas obtained by catalytic combustion of fuel is prepared by depositing rare-earth metallic compds. which are converted to oxides by calcination or rare-earth metallic oxides on an inorg. carrier such as alumina, drying, and calcining. Furthermore, a liquid contg. colloidal, precious metallic corpuscles is deposited on the carrier to dry and calcine. As a result, not only catalytic activity is increased, but also the precious metallic corpuscles are distributed only at the neighborhood of the catalytic surface, by which the consuming amount of precious metals is decreased and the lowering of catalytic activity is reduced. Thus, the catalyst having superior durability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—160536

⑤ Int. Cl.³

B 01 J 23/56

37/02

識別記号

庁内整理番号

7624—4G

7624—4G

④ 公開 昭和59年(1984)9月11日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 燃焼触媒及びその製造方法

① 特 願 昭58—34380

② 出 願 昭58(1983)3月4日

⑦ 発 明 者 宇野茂男

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑧ 発 明 者 加藤明

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑨ 発 明 者 加茂友一

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑥ 発 明 者 山下寿生

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 川越博

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑧ 発 明 者 松田臣平

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑩ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5

番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書

1. 発明の名称 燃焼触媒及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 燃料を接触燃焼して得られる高温ガスを利用する装置における高温ガス製造用貴金属担持触媒において、該触媒が、無機質担体上に、希土類元素の酸化物の1種以上と、コロイド状貴金属微粒子とを担持したものであることを特徴とする燃焼触媒。

2. 該貴金属微粒子は、その粒子径が約100Å以下にコロイド化されたものである特許請求の範囲第1項記載の燃焼触媒。

3. 燃料を接触燃焼して得られる高温ガスを利用する装置における高温ガス製造用貴金属担持触媒を製造する方法において、無機質担体に、か焼することにより酸化物となる希土類元素の化合物、又は希土類元素の酸化物を被着させ、乾燥、焼成し、それにコロイド状貴金属微粒子含有液を被着させ、乾燥、焼成することを特徴とする燃焼触媒の製造方法。

4. 燃料を接触燃焼して得られる高温ガスを利用する装置における高温ガス製造用貴金属担持触媒を製造する方法において、無機質担体上に、希土類元素の酸化物の微粒子とコロイド状貴金属微粒子との混合物を被着させ、乾燥、焼成することを特徴とする燃焼触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、燃料を600℃以上に接触燃焼するときに使用される燃焼触媒及びその製造方法に関する。

〔従来技術〕

触媒上で燃料と酸素の反応を促進する接触燃焼法は、通常のバーナ燃焼法（炎燃焼）と比較して、(1)低温度で完全燃焼が可能である、(2)広範囲の燃料／空気比で安定燃焼が可能である、(3)サーマルNOxはほとんど生成しない等の特徴があり、近年特に注目されている。従来、接触燃焼技術の応用としては、(1)有機溶剤、悪臭の

酸化処理、(2)自動車排気ガス処理、(3)接触燃焼式ヒータ等が挙げられる。最近になつて、大容量のボイラ、ガスタービン及び航空機用のジェットエンジン等に上記の特徴を生かした接触燃焼技術を応用する動きが起つてゐる。

しかし、この場合には触媒の使用温度は、通常600℃以上であり、場合によつては1400℃ないし1500℃にまで達する。このため、600℃から1400℃ないしそれ以上の温度にわたつて触媒活性を有すると共に、触媒の熱劣化が小さいことが要求される。

従来、接触燃焼法で用いられている温度は悪臭除去等のため、200～500℃であり、比較的高い温度で使用されている自動車排気ガス処理の場合でも最高800℃ないし900℃である。このような用途に使用される触媒としては、比表面積が大きいアルミナ及びシリカ等の担体に、貴金属、特に白金、パラジウム及びロジウム等の塩を含む溶液を含浸担持させたものが知られている。しかし、燃料を接触燃焼して

化学エネルギーから熱エネルギーを取出すようなプロセスで触媒を用いる場合には、反応温度が1000℃以上、条件によつては1400℃ないし1500℃にまで達する。このような条件下で長時間反応させると活性成分である貴金属の凝集及び担体の焼結等によつて担体比表面積が減少し、触媒性能の低下が起る。また、高温での接触燃焼のように反応速度が大きく拡散過程が律速であるような触媒反応の場合には、触媒の表面近傍しか有効に働かないといわれている。そして担持された貴金属の粒子が微小なほど単位貴金属重量当りの表面積が大きくなるため性能も高くなることが知られている。したがつて、高価な貴金属を少量でしかも有効に利用するためには、貴金属の微小粒子を担体表面の近傍にのみ担持することが望ましい。このような担持法は一般的に用いられている貴金属塩の水溶液を担体に含浸担持する方法では困難である。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくして、高温条件下でも触媒担体の焼結による比表面積の減少が少ない担体を用い、その表面近傍にのみ貴金属の微小粒子を担持することにより、貴金属の使用量を低減し、かつ高温でも性能低下の少ない燃焼触媒及びその製造方法を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、燃焼触媒に関する発明であつて、燃料を接触燃焼して得られる高温ガスを利用する装置における高温ガス製造用貴金属担持触媒において、該触媒が、無機質担体上に、希土類元素の酸化物の1種以上と、コロイド状貴金属微粒子とを担持したものであることを特徴とする。

また、本発明の第2の発明は、上記第1の発明の燃焼触媒の製造方法に関する発明であつて、無機質担体に、か焼することにより酸化物となる希土類元素の化合物、又は希土類元素の酸化物を被着させ、乾燥、焼成し、それにコロイド

状貴金属微粒子含有液を被着させ、乾燥、焼成することを特徴とする。

そして、本発明の第3の発明は、同じく上記第1の発明の燃焼触媒の製造方法に関する発明であつて、無機質担体上に、希土類元素の酸化物の微粒子とコロイド状貴金属微粒子との混合物を被着させ、乾燥、焼成することを特徴とする。

本発明の特徴とするところは、燃料の接触燃焼に使用する触媒の製造法において、希土類酸化物を含む担体に貴金属の微細なコロイド粒子を担持させることにある。

本発明で希土類酸化物を用いることは、希土類酸化物自体が触媒活性を有する他に、希土類酸化物が示す高融点性によつて、触媒の熱安定性を増大するためであり、更に担体の表層部により多くの活性点を分布させるためである。

本発明で希土類元素というのは周期律表Ⅲ族A亜族に属するスカンジウム、イットリウム及びランタン系列に属するランタン、セリウム、

プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム、ルテチウムの17種類でこれらは単独でも、また2種類以上の混合希土の形で使用することができる。特に希土類元素はその性質が極めて類似しているため、鉱石から各希土類元素を単離することは比較的困難であり、高価格の原因になっている。そこで、分離精製の過程で得られる混合希土を使用することは経済的にも極めて有利である。例えば、モナザイト鉱、バストナイトナザイト鉱にはセリウム、ランタン、ネオジウムが、セライト鉱にはセリウム、ランタンがゼノタイム鉱にはイットリウム、ジスプロシウムが多く含まれている。このためこれらの鉱石を処理すると構成成分に応じた混合希土を得ることができる。

上記の希土類元素は他の種類の形状に成形された無機質耐熱性担体、例えばムライト、コーシライト、アルミナ、酸化ジルコニウム、ジル

コン、チタン酸アルミニウム、シリコンカーバイド、塩化ケイ素等に希土類元素の塩の水溶液を通常の方法で含浸あるいは希土類元素の酸化物をコーティングすることによつて被着させ、乾燥、焼成することにより希土類酸化物を含む担体を得られる。また無機質耐熱性担体の表面積を増大するために、あらかじめ γ -アルミナ等を担持した担体に前述した方法で希土類酸化物を担持しても良い。

無機質耐熱性担体に担持する希土類酸化物の量は0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~3.0重量%である。

本発明の燃焼触媒の製造方法に用いられる貴金属元素は、その塩の溶液に親水性高分子重合体の存在下において、水性アルコールを加え、加温処理することにより貴金属微粒子のコロイドを析出する、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムであるが、これらの中で特に白金、パラジウムが好ましい成分である。

本発明に用いるコロイド状貴金属微粒子の調製法としては、まず、上記貴金属イオンを含む水性アルコール溶液に親水性高分子重合体を溶解した溶液を調製する。この際の水とアルコールの配合割合は前者1.0容量部に対して、後者0.1~2.0容量部が良い。また、貴金属元素と親水性高分子重合体の配合割合は前者1.0重量部に対して、後者0.5~2.0重量部が良い。

上記の混合溶液を水性アルコールの共沸点付近まで加温し、還流冷却しながら数時間かくはんを続ける。この間に貴金属イオンはアルコールにより還元され金属微粒子として溶液中に析出するが、この金属微粒子は親水性の高分子重合体によつて保護される結果、粒子径が約100Å以下のコロイド状として均一に分散される。

得られた貴金属のコロイド分散溶液を前記した希土類元素を含む担体に担持する方法としては、通常の浸漬法やスプレー等によつて担体表面に担持することができる。また、希土類元素を含む溶液にアルカリ性溶液を加えて生成する

希土類元素の水酸化物を分別、洗浄、乾燥、焼成後粉碎するか、希土類元素の化合物を熱処理して得られる希土類酸化物の微粉末に貴金属の水溶液を加えて懸濁状となし、次いで親水性高分子重合体と水性アルコールを加える。この懸濁液を水性アルコールの共沸点付近に加温し、還流冷却しながらかくはんを続けると希土類酸化物粉末上に貴金属のコロイド粒子が吸着生成する。かくして得られた希土類酸化物とコロイド状貴金属の混合物を無機質耐熱性担体上にコーティングすることも可能である。更に、上記の希土類酸化物粉末とコロイド状貴金属微粒子を攪拌機等で十分に混合して得られたスラリーを担体上に被着しても良い。しかるのち乾燥、焼成することにより目的とする触媒を得ることができる。

上記の水性アルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を使用することができるが、還元力が大きく低沸点化合物である点からメタノールが望

ましい。

また、親水性高分子重合体としてはポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ゼラチンあるいはアラビアゴム等が適用できるが、取扱いやすさの点からポリビニルアルコールが望ましい。

本発明による製造方法で得られた触媒を用いて接触燃焼を行う場合の燃料としては、各種の気体燃料及び液体燃料を使用することができる。例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタンのような脂肪族炭化水素、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油などの石油留分、メタノール、エタノールのようなアルコール類及び水素、一酸化炭素などが挙げられる。石炭のような固体燃料の場合には、あらかじめガス化あるいは液化した後燃料として用いることができる。また、不活性物を含有する希釈燃料、例えば低カロリーの石炭ガス、コークス炉ガス等も使用することができる。

反応温度は600～1500℃、好ましくは

600～1400℃の広い温度範囲で効率的に燃料を燃焼することができる。1500℃超の温度では貴金属成分の焼結や蒸発による活性低下が大きくなり好ましくない。また、600℃未満の温度でも本発明の燃焼触媒を使用することは可能であるが、本触媒の特徴の1つは高温での耐久性にあり、特に600℃以上の温度で用いた場合にその効果を発揮する。ただし、燃焼反応は大きな発熱反応であるため反応による温度上昇が大きいので、反応を開始する温度、すなわち着火温度は600℃より低くても最高部の反応温度が600℃を越えることもある。このような場合には、本発明による触媒を用いる反応温度の範囲として600℃以下の領域ももちろん含まれている。

〔発明の実施例〕

以下、実施例により本発明の内容をより詳細に説明するが、本発明は本実施例になんら限定されるものではない。

実施例1

硝酸ランタン45gを温度80℃の水に溶解する。この溶液を直径3mmの球状アルミナ担体100mlに含浸させる。ついで、約140℃の乾燥器内で5時間乾燥する。次に温度700℃の焼成炉中で2時間加熱焼成する。

塩化パラジウム2水和物30gを100mlの水に溶解し、次いで水酸化ナトリウムの2M溶液を加えてpHを2.2に調整する。次いで、メタノール100mlとポリビニルアルコール10gを加える。還流冷却器をセットし良くかくはんしながら、80±5℃に加温した温浴槽中で約8時間保つ。この溶液を前記の酸化ランタンが担持されているアルミナにパラジウムとして0.5重量%となるように含浸させる。約140℃で3時間乾燥した後、1000℃で2時間空気流中で加熱焼成し、目的とする触媒組成物を得る。この触媒は重量にして0.5%パラジウム、20%酸化ランタン及び残りアルミナよりなる。

実施例2

炭酸セリウム7.0gを1Mの炭酸アンモニウ

ム水溶液に溶解する。この溶液を直径約3mmの球状アルミナ担体100mlに含浸させ、実施例1と同様の方法で乾燥、焼成した後、パラジウムを担持する。本実施例で調製した触媒は重量にしてパラジウム0.5%、酸化セリウム10%、残りアルミナよりなる。

実施例3

臭化イットリウム80gをアルコールに溶解し、この溶液にアルミナ担体を浸漬する。1昼夜空気中、室温で乾燥した後、実施例1と同様の方法で乾燥、焼成した後、パラジウムを担持する。本実施例で調製した触媒は重量にしてパラジウム0.5%、酸化イットリウム10%、残りアルミナよりなる。

実施例4

混合希土類40gを希硝酸溶液に溶解し、以下実施例1に準じて触媒を調製した。本実施例で用いた混合希土類の組成比率は第1段のとおりである。

第 1 表

成分	組成
CeO_2	11.3
Nd_2O_3	42.2
Pr_6O_{11}	11.0
Sm_2O_3	7.8
La_2O_3	27.7

本実施例で調製した触媒は重量にしてパラジウム0.5%混合希土類酸化物20%、残りアルミナよりなる。

実施例 5

塩化白金酸2.5gを50mlの温水に溶解し、次いで水酸化ナトリウムの2N溶液を加えてpHを2.2に調製する。次いで、メタノール100mlとポリビニルアルコール10gを加え、良くかくはんしながら加温して80±5℃で8時間保つ。この溶液を実施例1と同様にして、酸化ランタンが担持されているアルミナ担体に含浸し、触媒を調製した。本実施例で調製した触媒は重量にして白金1%、酸化ランタン20%、

よりして行つた。

容量8mlの触媒を内径20mmの反応管に充てんし、電気炉で外部から加熱した。反応管に下記組成のガスを空間速度3000h⁻¹で流し、反応温度と反応率の関係を求めた。

ガス組成：

メタン：1000ppm

空 気：残部

なお、メタン濃度の測定はFID検出器付のガスクロマトグラフにより行つた。実験結果を図面に示す。図面は本発明の実施例と比較例による触媒の反応温度(℃)(横軸)とメタン反応率(%) (縦軸)との関係を示すグラフである。

図面から明らかなように希土類酸化物を担持し、かつコロイドパラジウムあるいはコロイド白金を担持することによつて、触媒の活性は大きく向上する。このことは比較例1～3の場合とのメタン反応率50%になる反応温度を比較すると、例えば実施例1は相当する比較例2より

残りアルミナより成る。

比較例 1

実施例1で用いたと同様な直径3mmの球状アルミナ担体に塩酸パラジウム溶液をパラジウムとして0.5重量%となるように含浸し、約140℃で3時間乾燥した後、1000℃で2時間空気流中で焼成した。

比較例 2

実施例1と同様にしてアルミナ担体に酸化ランタンを20重量%担持したのち、硝酸パラジウム溶液をパラジウムとして0.5重量%となるように含浸し、以下実施例1に準じて熱処理を行い触媒を調製した。

比較例 3

実施例1と同様にしてアルミナ担体に酸化ランタンを20重量%担持したのち、塩化白金酸溶液を白金として1重量%となるように含浸し、以下実施例1に準じて熱処理を行い触媒を調製した。

触媒活性を測定するための性能試験は以下の

り、実施例5は相当する比較例3よりも反応温度が30～50℃程度も低下していることから明らかである。

参考例 1

実施例1～5及び比較例1～3の触媒の耐久性試験を以下のようにして行つた。

触媒を充てんした反応管を外部から加熱して触媒層に入る前のガスを550℃に予熱した。反応管に予熱された下記組成の混合ガスを空間速度2500h⁻¹で流し、30時間の連続試験を行つた。

ガス組成：

メタン：3%

空 気：残部

メタンの反応率が90%以上になると触媒層の温度が1100～1200℃に達するので、触媒の高温での耐久性を試験することができる。実験結果を第2表に示す。

第 2 表

触 媒	経過時間 (h)	メタン反応率 (%)		
		1	15	30
実施例 1		>99.9	99.7	99.5
2		99.6	99.4	99.2
3		99.0	98.7	98.5
4		>99.9	99.6	99.4
5		98.4	98.1	97.8
比較例 1		94.2	83.2	70.4
2		98.8	93.6	86.3
3		92.1	85.3	76.6

第2表から本実施例による触媒は、比較例より経過時間の活性低下が小さく耐久性も良いことが明らかである。

参考例 2

実施例1～5及び比較例1～3の触媒について触媒表面から中心部への貴金属成分の分布状態をX線マイクロアナライザで測定した。その

滴下し中和する。生じた沈殿を十分に蒸留水で洗浄し分別する。この沈殿を150℃で乾燥後、800℃で3時間焼成する。得られた酸化物50gに約100mlの蒸留水を加え振動ミルで粉砕する。得られた酸化ランタンの平均粉末粒子径は1μmであつた。このスラリーに塩化パラジウム・2水和物2.4gを少量の塩酸に溶解した溶液を加える。次いで水酸化ナトリウムの2N溶液を滴下しpHを約2.2に調整した後、ポリビニルアルコール7gとメチルアルコール100mlを加える。還流冷却器をセットし良くかくはんしながら80±5℃の温浴槽中に約8時間保つ。以上の操作によりコロイドパラジウムが酸化ランタン上に吸着生成したスラリーが得られる。このスラリーを0.4ガラスフィルターを用いて濾過し、残渣に蒸留水100mlを加え混合してスラリー状としこれを浸漬液とした。

得られた浸漬液に無機質担体として市販のコージライト基材からなるハニカム構造体(20φ×30H、格子壁0.25mm、格子の大きさ17

結果を第3表に示す。

第 3 表

触 媒	触媒表面からの距離(mm)と貴金属含有率(%)			
	0～0.3	0.3～0.6	0.6～1.0	1.0～1.5
実施例 1	100	—	—	—
2	100	—	—	—
3	100	—	—	—
4	100	—	—	—
5	99	1	—	—
比較例 1	50	30	15	5
2	82	18	—	—
3	45	32	10	3

第3表から、本実施例による触媒は貴金属成分が触媒表面近傍にのみ担持されていることが明らかである。

実施例 6

硝酸ランタン133gを500mlの蒸留水に溶解し、かくはんしながら3Nアンモニア水を

100ml×1.7ml、γ-アルミナ15重量%被覆)を浸漬した後、液から取出し、過剰に付着した液を除き、140℃で乾燥し、再び含浸、乾燥を繰返した後、500℃で2時間、ついで1000℃で2時間焼成した。かくして得られたハニカム触媒には、酸化ランタンが15.3重量%、パラジウムが0.76重量%担持されていた。

上記触媒を反応管に充てんし、空間速度25,500h⁻¹で以下実施例1～5の場合と同様にメタン反応率を求めた。その結果、反応温度200℃:10.2%、250℃:38.3%、300℃:77.8%、400℃:>99.9%であつた。

この反応温度とメタン反応率との関係を図面にグラフとして示す。

〔発明の効果〕

本発明の触媒は、希土類元素の氧化物とコロイド状貴金属微細粒子を用いることによつて、触媒の活性が増大するだけでなく、触媒の表面近傍にのみ貴金属の微粒子が分布しているため、

高価な貴金属の使用量を低減でき、かつ活性低下が小さく、耐久性に優れているという極めて顕著な効果を持っている。

4 図面の簡単な説明

図面は、本発明の実施例と比較例による触媒の反応温度とメタン反応率との関係を示すグラフである。

特許出願人 株式会社 日立製作所
代理人 中 本 宏

